Ueber

Pyrazolin- und Trimethylenderivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Grossherzoglichen Landes-Universität zu Rostock

vorgelegt von

Hugo Witter

aus Osnabrück.

München 1891.

Buchdruckerei von M. Ernst.

Ueber

Pyrazolin- und Trimethylenderivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Grossherzoglichen Landes-Universität zu Rostock

vorgelegt von

Hugo Witter

aus Osnabrück.

München 1891.

Buchdruckerei von M. Ernst.

Meiner theuren Mutter

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0179

Die vorliegende Arbeit wurde in dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Privatdocenten Dr. Eduard Buchner für seine Anregung und liebenswürdige Unterstützung, sowie meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. Adolf von Baeyer für das meinen Studien geschenkte Interesse meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Referent: Professor Dr. Michaelis.

Einleitung.

Th. Curtius und E. Buchner[1]) fanden, dass die Ester ungesättigter Säuren sich mit Diazoessigester zu beständigen, stickstoffhaltigen Additionsproducten vereinigen und in glatter Weise beim Destilliren den Stickstoff unter Bildung von Trimethylenderivaten abspalten:

I.

$$C_6H_5CH = CHCO_2C_2H_5 + N_2CH \cdot CO_2C_2H_5 =$$

Zimmtsäureaethylester Diazoessigester

$$N_2C_6H_5C_3H_3(CO_2C_2H_5)_2$$

Zimmtdiazoessigester[2])

II.

$$N_2C_6H_5C_3H_3(CO_2C_2H_5)_2 = N_2 + C_6H_5C_3H_3(CO_2C_2H_5)_2$$

Zimmtdiazoessigester Phenyltrimethylendicarbonsäure-Ester.

Das Additionsproduct, die Zimmtdiazoessigsäure, der Phenyltrimethylendicarbonsäureester, sowie die zugehörige Säure wurden von E. Buchner[3]) beschrieben. Die von demselben ausgeführte Moleculargewichtsbestimmung bestätigte, dass das Additionsproduct durch Vereinigung gleicher Molecüle Zimmtsäureester und Diazoessigester entstanden ist.

In analoger Weise wie Diazoessigester sich mit Estern ungesättigter Säuren verbindet, addirt sich auch, wie später gezeigt wird, Diazoacetamid.

Da die Constitution dieser stickstoffhaltigen Körper noch unbekannt war, unternahm ich auf Veranlassung des Herrn Dr. E. Buchner die Untersuchung des

[1]) Ber. Chem. Ges. 21. 2637.

[2]) Vorläufige empirische Bezeichnung.

[3]) Ber. Chem Ges. 21. 2648.

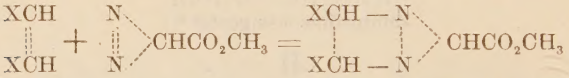
Additionsproductes von Fumarsäure- und Diazoessigsäure-Methylester.

Das Additionsprodukt der Fumardiazoessigsäuremethylester[1]) wurde von E. Buchner[2]) als dickes, unreines Oel erhalten, und nicht näher untersucht.

Es gelang diesen Körper in crystallisirter Form zu erhalten. Die Analysen und Moleculargewichtsbestimmungen ergaben, dass auch hier, ebenso wie bei dem Zimmtsäure-Additionsproduct, die Vereinigung in aequimolecularem Verhältniss erfolgt.

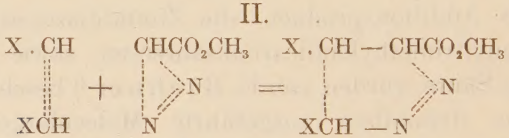
Vermuthlich tritt der Diazoessigester mit den Estern ungesättigter Säuren unter Auflösung der doppelten Bindung zusammen und könnte die Reaction in folgender Weise verlaufen:

I.



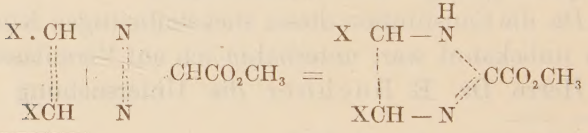
Oder es könnte sich ein Pyrazolring bilden, indem die Anlagerung erfolgte:

II.



Im Additionsproduct ist jedoch eine durch Silbernitrat nachweisbare Imidogruppe vorhanden und könnte das Additionsprodukt in Folge Umlagerung, durch Wanderung des Wasserstoffatoms vom Kohlenstoff zum Stickstoff entstehen:

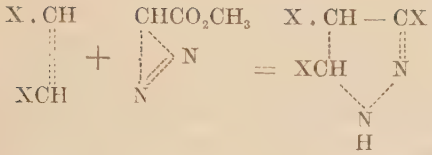
III.



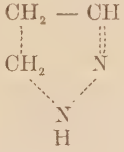
[1]) Vorläufige empirische Bezeichnung.

[2]) Ber. Chem. Ges. 21. 2637.

IV.

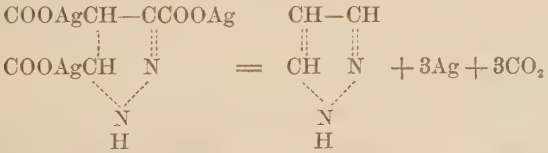


Lagert sich die Formel I in der bei III angedeuteten Weise um, so läge ein Derivat des Dihydroglyoxalins vor. Tritt jedoch die Reaction nach Formel IV ein, so müsste das Additionsproduct als ein Derivat des nur in Phenylderivaten bekannten Pyrazolins



sein.

Thatsächlich gelingt es nun aus dem Producte Pyrazol abzuscheiden. Verseift man nämlich den Ester und fällt nach Neutralisation mit Salpetersäure mit berechneter[1]) Menge Silbernitrat, so erhält man ein Silbersalz nachstehender Zusammensetzung:



Erhitzt man dieses mit Sand gemischt im Kohlensäurestrom nach Koenigs[2]), so sublimirt Pyrazol in guter Ausbeute, indem Silber und die Carboxyle abgespalten werden. Das zur Pyrazolbildung fehlende Wasserstoffatom wird durch Zersetzen eines anderen

[1]) Um einen Ersatz des Imidowasserstoffs durch Silber zu vermeiden, der die Ausbeute verringern müsste.

[2]) Ber. Chem. Ges. **11.** 2106.

Molecüls erhalten. Nebenbei liess sich Ammoniak und Blausäure nachweisen.

E. Buchner[1]) gelang es aus der Pyrazoltricarbonsäure durch Erhitzen die Carboxyle abzuspalten und so direkt Pyrazol zu erhalten; Balbiano[2]) stellte dasselbe aus Epichlorhydrin und Hydrazinhydrat ebenfalls dar. Die Eigenschaften des so erhaltenen Pyrazols stimmen in jeder Beziehung für das von mir erhaltene Sublimat.

Das Additionsproduct des Fumarsäureesters mit Diazoessigester ist mithin als Pyrazolin 3, 4, 5 tricarbonsäureester zu bezeichnen.

Will man nicht für den Diazoessigester die Formel:

annehmen, so muss bei der Addition die früher angenommene Wanderung des Wasserstoffatoms eingetreten sein.

Das ganze Verhalten der Diazoverbindungen der Fettreihe, wie es von Curtius[3]) angegeben ist, vor Allem der quantitative Ersatz des Stickstoffs durch Chlor, Brom oder Jod, lassen die letzte Formel für den Diazoessigester nicht wahrscheinlich erscheinen und dürfte die Bildung des Additionsproductes nach Formel IV erfolgen und bei der Vereinigung die Wanderung des Wasserstoffatoms eintreten.

Die dem Ester entsprechende Pyrazolintricarbonsäure und vor Allem die später zu beschreibende Pyrazolintricarbonessigsäure (aus dem Additionsproduct von Aconit- und Diazoessig-Ester) wurden erst nach zahlreichen, vergeblichen Versuchen erhalten, da sie in Wasser äusserst leicht löslich und sehr unbeständig sind. Die letztere zersetzt sich sogar beim Eindunsten

---

[1]) Ber. Chem Ges. 21. 2640.
[2]) „ „ „ 23. 1104
[3]) Journ. f. pr. Ch. 39. 109.

der wässrigen Lösung im Vacuum. Die von E. Buchner[1]) dargestellte Pyrazoltricarbonsäure (aus dem Acetylendicarbondiazoessigsäureester erhalten) dagegen ist äusserst beständig.

Die Unbeständigkeit der Pyrazolinsäure gegenüber der Pyrazolsäure erinnert an die Angaben Hantzsch[2]) bei der Hydrocollidindicarbonsäure, die nur als Ester bekannt ist, im Vergleich zu der Collidindicarbonsäure.

Beim Erhitzen zerfällt der Pyrazolintricarbonsäureester glatt in Stickstoff und Trimethylentricarbonsäureester:

$$N_2 . C_3H_3(COOCH_3)_3 = N_2 + C_3H_3(COOCH_3)_3.$$

Die Moleculargrössenbestimmung bestätigt obige Formel.

Die durch Verseifen des Esters erhaltene Trimethylentricarbonsäure wurde näher untersucht. Die ausserordentliche Beständigkeit derselben gegen Brom (in Eisessig, Chloroform oder Wasser gelöst), Schwefelsäure, Natriumamalgam, Chlor- und Bromwasserstoff, sowie vor Allem die Permanganatprobe von Baeyer's[3]) dürften dieselbe als Trimethylenderivat kennzeichnen und die Annahme ungesättigter Kohlenstoffaffinitäten ausschliessen.

Es wurde ein Vergleich dieser Säure mit bekannten Säuren der Formel $C_6H_6O_6$ ausgeführt und zwar erstens mit der Conrad und Guthzeit 1, 2, 3 Trimethylentricarbonsäure[4]), zweitens der Schacherl'schen Pseudoaconitsäure[5]), drittens der Perkin'schen Trimethylentricarbonsäure[6]), die später ausführlich beschrieben

---

[1]) Ber. Chem. Ges. 22. 845.
[2]) Annal. Chem. u. Ph. 215. 11 u. 26.
[3]) „ „ „ „ 245. 148.
[4]) „ „ „ „ 222. 255.
[5]) „ „ „ „ 229. 89.
[6]) Journ. of the Chemical Society 47. 822.

werden. Die Aconitsäure endlich entfärbt Permanganat in alkalischer Lösung momentan und unterscheidet sich dadurch wesentlich von den vorgenannten gesättigten Säuren.

Als charakteristische Eigenschaft der Conrad und Guthzeit'schen 1, 1, 2 Trimethylentricarbonsäure ist die leichte Kohlendioxyd-Abspaltung[1]) zu erwähnen, die durch die Bindung zweier Carboxyle an demselben Kohlenstoffatom leicht erklärlich ist. Der Methylester, welcher später beschrieben wird, erstarrt zum Unterschied von dem 1, 2, 3 Trimethylentricarbonsäureester selbst nach fast einjährigem Stehen nicht.

Die Schacherl'sche Pseudoaconitsäure[2]) konnte als identisch mit der früher erwähnten symmetrischen 1, 2, 3 Trimethylentricarbonsäure nachgewiesen werden.

Die Perkin'sche Säure[3]) unterscheidet sich besonders durch den niederen Schmelzpunkt von der letzterwähnten Säure und dürfte als geometrisch isomere 1, 2, 3 Trimethylentricarbonsäure aufzufassen sein. Der Entstehung nach muss die aus Pyrazolintricarbonsäureester erhaltene Säure die Γ cis trans 1, 2, 3 tricarbonsäure sein und dürfte die Perkin'sche Säure als Γ cis Form anzusehen sein. Hierfür sprechen auch die von Perkin angegebenen Eigenschaften: Die grosse Löslichkeit, der niedere Schmelzpunkt und die Anhydridbildung schon beim Destilliren.

Die Versuche, die Γ cis Form der Trimethylentricarbonsäure durch Einwirkenlassen von Maleinsäure-Methylester auf Diazoessigsäuremethylester zu erhalten, führten zu cis trans Derivaten.

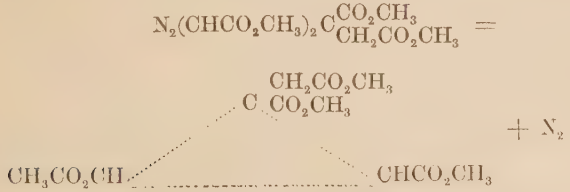
Ebenso konnte die später angeführte Trimethylentricarbonessigsäure, wegen ihrer Unbeständigkeit, durch

[1]) Annal. Chem. u. Ph. 222. 255.
[2]) — „ „ „ 229. 89.
[3]) Journ. of the chemical Society 47. 822.

Oxydation der Seitenkette nicht in eine Trimethylentetracarbonsäure übergeführt werden. Voraussichtlich hätte entweder die Schacherl'sche Propargylentetracarbonsäure [1]), oder die Perkin'sche Trimethylentetracarbonsäure [2]) entstehen müssen und würde Kohlendioxyd-Abspaltung zur fumaroïden oder maleïnoïden Trimethylentricarbonsäure geführt haben.

Lässt man Diazoessigsäuremethylester auf Aconitsäuremethylester einwirken, so erhält man ebenfalls ein crystallisirendes Additionsproduct, das in derselben Weise zusammentreten dürfte, wie der Pyrazolintricarbonsäureester und welches als Pyrazolintricarbonessigsäure-Methylester zu bezeichnen wäre. Eine Moleculargrössenbestimmung ergab das Zusammentreten eines Molecüls Aconitsäureester mit einem Molecül Diazoessigester.

Das Additionsproduct spaltet beim Erwärmen ebenfalls Stickstoff ab und giebt Trimethylentricarbonessigsäure-Methylester:



Die hieraus durch Verseifen erhaltene Trimethylentricarbonessigsäure ist der Trimethylentricarbonsäure gegenüber äusserst unbeständig.

[1]) Annal. Chem. u. Ph. 229. 89.

[2]) Journ. of the chemical Society 47. 822.

Experimenteller Theil.

Pyrazolin 3, 4, 5 Tricarbonsäure-Methylester.

Erwärmt man gleiche Molecüle Fumarsäureester[1]) und Diazoessigester[2]) langsam auf dem Wasserbade, so bildet sich wie E. Buchner[3]) fand, das Additionsproduct. Es wurde anfangs jedoch nur ein öliges, unreines Product, das nicht zum Crystallisiren zu bringen war,[3]) erhalten.

Nach verschiedenen Versuchen wurde, da die Reaction ziemlich heftig verläuft und das Additionsproduct molecularer Estermengen stets unveränderten Fumarester enthielt, mit Ligroin verdünnt und ein geringer Ueberschuss von Diazoester hinzugegeben und gelang es hierdurch ein crystallisirendes Product in quantitativer Ausbeute zu erhalten.

14,8 gr Fumarsäuremethylester
11,0 gr Diazoessigmethylester (Theorie 10,4 gr)
40 cc Ligroin (Fraction 70—80°)

wurden allmählig auf dem Wasserbade erwärmt. Der

[1]) Die Fumarsäure wurde aus Aepfelsäure nach Vorschrift von Baeyer's (Ber. Chem. Ges. 18. 676) dargestellt und durchschnittlich 70° des Ausgangsmaterials an Ausbeute erhalten. Durch Esterificiren mittels Methylalkohol und Salzsäuregas unter Erwärmen auf dem Wasserbade wurden 120 % vom Gewicht der Säure an rohem Dimethylester gewonnen.

[2]) Der Diazoessigsäuremethylester wurde nach den Angaben Curtius' (Journ. f. pr. Ch. 38. 401) dargestellt, nur wurde nach Abdestilliren des Aethers direct im Vacuum fractionirt.

Der Siedepunct des Methylesters ist bei 30 mm Druck 55°.

Aus 1 Kilo Hippursäure wurden:

573,0 salzsaures Glycocoll
666,0 salzsaurer Glycinester
und 362,0 Diazoessigsäuremethylester erhalten.

[3]) Ber. 18. 2377.

Fumarsäureester geht in Lösung, die gelbe Farbe wird blasser und das Additionsproduct scheidet sich als schweres Oel bald ab.

Man erhält ein schwach-gelb gefärbtes, öliges Product, welches frei von Fumarsäureester ist und das nach mehrstündigem Stehen, besonders nach Aussaat einiger Crystalle zu einem festen Crystallkuchen erstarrt. Bis zur Abscheidung des Additionsproductes (etwa eine halbe Stunde) wird das Wasserbad am besten auf 70° gehalten und dann unter Rückflusskühler noch zwei Stunden zur Vervollständigung der Reaction gekocht. Bei so geleiteter Operation ist kaum eine Gasentwicklung zu bemerken. Erwärmt man rascher, so ist das Product dunkler gefärbt und erstarrt beim Umcrystallisiren nicht vollständig.

Das Rohproduct ist eine schwach gelb gefärbte, feste, crystallinische Masse, die in Aether, Ligroin, Chloroform, Aethyl- und Methyl-Alkohol, Essigester und Eisessig leicht löslich ist, aber sich aus diesen Lösungsmitteln meist anfangs ölig ausscheidet und deshalb beim Umcrystallisiren unausgebildete Crystallkrusten giebt. Auch in Wasser ist es leicht löslich und erhält man aus einer verdünnten Lösung schön ausgebildete, kleine, farblose Nadeln.

Die Ausbeute ist quantitativ. Es wurden z. B. aus 66,0 Fumarester und 49,5 Diazoessigester 115,0 Rohproduct und nach dem Umcrystallisiren aus Aether 109,0 reine, farblose Crystalle vom Schmelzpunkt 61° erhalten; 51,8 Fumarester und 38,5 Diazoessigester gaben 90,0 Rohproduct und 78,5 reine Crystalle; 14,8 Fumarester und 11,0 Diazoessigester gaben 25,5 Rohproduct.

Zur Analyse wurde zweimal aus Aether umcrystallisirt und im Vacuum getrocknet.

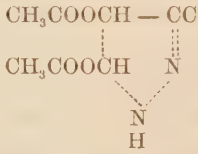
I. 0,3143 Subst. gaben 33 cc N bei 16° und 719 mm.
II. 0,3553 Subst. gaben 0,5765 CO_2 und 0,1650 H_2O
mit Bleichromat verbrannt.

Berechnet für $C_9H_{12}N_2O_6$	Gefunden
C 44,26	44,24 %
H 4,92	5,16 %
N 11,48	11,54 %

Das Moleculargewicht wurde mit dem Beckmann'schen Apparate nach Raoult bestimmt.

In 100 gr Eisessig gelöst	Erniedrigung	Moleculargewicht gefunden	Moleculargewicht berechnet
1,160	0,185°	244	244
4,177	0,615°	265	

Diese Ergebnisse führen zu der Formel $C_9H_{12}N_2O_6$ und ist die Verbindung durch Zusammentreten eines Molecüls Fumarester mit einem Molecül Diazoester entstanden und als Pyrazolintricarbonsäure—Methylester



zu bezeichnen.

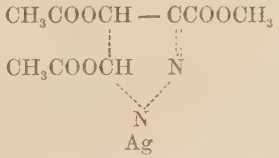
Dass diese Verbindung als Pyrazolinderivat zu betrachten ist, geht aus dem Verhalten des zugehörigen Silbersalzes beim Erhitzen hervor und ist die symmetrische Vertheilung der methylirten Carboxylgruppen aus der Synthese sicher zu folgern.

Permanganat wird von dem Ester in alkalischer Lösung momentan entfärbt. Silbernitrat erzeugt in der wässrigen Lösung auf Zusatz von Ammoniak einen hellgelben Niederschlag. Beim Versetzen des Ester mit Aetzalkalien tritt vorübergehende Gelbfärbung ein was von der Bildung von Estersäuresalzen herrühren dürfte. Beim Kochen oder längerem Stehen mit verdünnten Mineralsäuren wird unter Kohlensäureentwickelung Hydrazin gebildet. Bei zahlreichen, ver-

schiedenartig angestellten Versuchen wurde immer Hydrazin erhalten, doch gelang es in keinem Falle, die nebenbei entstehende Säure zu fassen. Die Lösung des Esters in concentrirter Salzsäure scheidet in der Kälte ohne bemerkbare Gasentwickelung nach einigen Wochen fast farblose Crystalle aus, die bei etwa 235° unter völliger Zersetzung schmelzen und wahrscheinlich die Estersäure repräsentiren dürften. Brom wirkt auf den Ester und ebenso auf die freie Säure unter Bildung von Bromwasserstoff schon in der Kälte ein.

Die Versuche, die doppelte Bindung durch Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig, und Zink und Salzsäure im Ester zu lösen, ergaben bis jetzt kein Resultat, da selbst nach mehrtägigem Hydriren Permanganat noch stark entfärbt wurde. Die Oxydationsversuche mit Brom in alkalischer Lösung führten zu einer stickstofffreien, gesättigten Säure, die ein schwer lösliches Calciumsalz gab. Beim Stehen mit gewöhnlicher Salpetersäure wurde ebenfalls ein stickstofffreies Produkt, vermuthlich Oxalsäure, das Permanganat in alkalischer Lösung nicht entfärbte, erhalten. Es gelang auch nicht ein Quecksilberchlorid-Doppelsalz oder ein salzsaures Salz darzustellen.

Silbersalz des Pyrazolintricarbonsäure-Methylesters.



Versetzt man eine concentrirte, wässrige Lösung des Pyrazolintricarbonsäuremethylesters mit berechneter Menge Silbernitrat, so scheidet sich kein Niederschlag aus. Setzt man dagegen einige Tropfen Ammoniak hinzu, so entsteht momentan eine voluminöse Fällung.

Beim Zusatz von Ammoniak ist Vorsicht geboten, da sowohl das bei minimalem Zusatz entstehende Silbersalz im Ueberschuss von Silbernitrat löslich ist, als auch ein Ueberschuss von Ammoniak den entstandenen Niederschlag wieder in Lösung bringt.

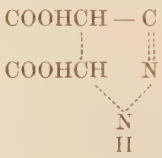
Das Silbersalz ist schwach gelb gefärbt und zersetzt sich leicht.

0,3528 gaben nach zweitägigem Stehen im Vacuum 0,1068 metallisches Silber beim Glühen.

Berechnet für $C_9H_{11}N_2O_6Ag$	Gefunden
30,77 %	30,27 % Ag.

Schon bei 60° zersetzt sich das Silbersalz, bei 120° ist es zum grössten Theil geschmolzen und schon metallisches Silber abgeschieden; höher erhitzt tritt geringe Verpuffung ein. Bei vorsichtigem Erhitzen erhält man ein braunes, dickflüssiges Destillationsproduct, das noch nicht näher untersucht wurde.

Pyrazolin 3, 4, 5 tricarbonsäure.



Die Versuche aus dem Kali- oder Natronsalz durch Zersetzen mit verdünnten Säuren und Ausziehen mit Aether oder Chloroform die Säure zu erhalten, hatten ein negatives Resultat, da selbst bei Säurezusatz in Kältemischung und freiwilligem Verdunsten der Lösungsmittel die Pyrazolintricarbonsäure sich zersetzte. Suspendirt man dagegen das Bleisalz (durch Fällen der mit Salpetersäure neutralisirten Natronsalzlösung mit Bleiacetat erhalten) in wenig Wasser und zersetzt mit Schwefelwasserstoff, so erstarrt das Filtrat nach längerem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum zu einer farblosen Crystallmasse. Auf Thonteller ausgestrichen er-

hält man eine rein weisse, harte Masse, die stark hygroskopisch ist. Dieselbe ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether und Chloroform schwerer löslich und lässt sich aus alkoholischer Lösung durch Aether als weisser, voluminöser Niederschlag fällen. Fünf Gramm Ester gaben zwei Gramm Säure, fast fünfzig % der theoretischen Ausbeute.

Die Pyrazolintricarbonsäure beginnt schon bei 84° sich zu zersetzen, bei 100° tritt lebhafte Gasentwickelung, höher erhitzt Bräunung ein, ohne dass ein Schmelzen erfolgt.

0,2495 Substanz im Vacuum getrocknet gaben mit Kupferoxyd verbrannt 31,9 cc Stickstoff bei 19° und 717 mm.

Berechnet für $C_6H_6O_6N_2$	Gefunden
13,86 %	13,80 % N.

Die Angaben beziehen sich auf eine Säure von der Reinheit, wie sie bis jetzt erhalten werden konnte. Die Lösungen der Säure sind nämlich äusserst unbeständig und tritt häufig beim Eindunsten im Vacuum theilweise Zersetzung unter Gasentwickelung ein.

In die mit Sodalösung neutralisirte, wässerige Lösung der Säure, wurde allmählig die fünfzigfache Menge 2½ % Natriumamalgam eingetragen, doch gelang es auch hier ebenso wenig wie beim Ester, die doppelte Bindung zu lösen. Brom wirkt auf die Säure unter Bildung von Bromwasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur ein.

Salze der Pyrazolin 3, 4, 5 tricarbonsäure.

Baryumsalz $2[N_2C_3H_3(CO_2)_3]Ba_3$.

Zu der siedenden Lösung des Esters in Wasser wurde die berechnete Menge Baryumhydroxyd gegeben. Bei allmähligem Zusatz färbt sich die Mischung vorübergehend gelb, bei weiterem Eintragen scheidet sich das Barytsalz als weisser, flockiger Niederschlag aus.

Derselbe wurde gut ausgewaschen und in eben genügender, verdünnter Salzsäure gelöst und von Neuem mit Baryumhydroxyd heiss gefällt und diese Operation nochmals wiederholt. Man erhält so ein rein weisses, sehr hygroskopisches Pulver, das sich bei der Analyse als ein Gemisch von saurem und neutralem Salz herausstellte. Nach dem Trocknen bei 150° wurde als $BaSO_4$ bestimmt und 47,17, 47,31 und 47,62, 47,60 % Ba[1]) gefunden, während neutrales Salz 50,80 % Ba verlangt.

Das neutrale Baryumsalz erhält man durch Eintragen der Esterlösung in die berechnete Menge siedender Baryumhydroxydlösung und Kochen im Sandbade unter Anwendung des Bunsen'schen Ventils. Es scheidet sich ein rein weisser Niederschlag aus, der gut ausgewaschen zunächst auf Thonteller im Vacuum und dann zur Gewichtsconstanz bei 180° getrocknet folgende Resultate gab:

0,6412 Substanz gaben 0,5494 Ba SO_4.

Berechnet für $C_{12}H_6O_{12}N_1Ba_3$	Gefunden
50,80 %	50,39 % Ba.

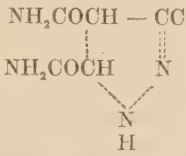
0,2443 Substanz gaben 16 cc N bei 20° und 718 mm.

Berechnet	Gefunden
6,92 % N	7,04 % N.

Das Kaliumsalz durch Verseifen des Ester mit methylalkoholischem Kali erhalten ist schwach gelb gefärbt und äusserst hygroskopisch. Das Natriumsalz stellt eine schwach gelb gefärbte hygroskopische Masse dar. Mit Salpetersäure neutralisirt fällt Bleiacetat aus der wässrigen Lösung das Bleisalz, als weissen, crystallinischen, in Wasser kaum löslichen, schweren Niederschlag, auf Zusatz von Silbernitrat fällt das schwach gelbliche Silbersalz aus, dessen Verhalten beim Erwärmen später beschrieben wird.

[1]) Getrennte Darstellungen.

Pyrazolintricarbonsäureamid.



Löst man Pyrazolintricarbonsäure-Methylester kalt in der sechsfachen Gewichtsmenge 10% alkoholischen Ammoniaks, so tritt momentan Gelbfärbung ein. Nach mehrtägigem Stehen hatten sich feste Crystallkrusten abgeschieden, die das unreine Amid darstellen. (Die Stickstoffbestimmungen des Rohproducts gaben 2—3% zu wenig und dürfte das Amid der Aethersäure als Verunreinigung vorliegen).

Die Crystalle lösen sich in Wasser und verdünntem Alkohol leicht, in Aether, Ligroin, Chloroform, Benzol, absolutem Alkohol und Methylalkohol schwer. Crystallisirt man aus verdünntem Alkohol (1 Volum. Wasser und 3 Volum. Alkohol) um, so erhält man schön ausgebildete, farblose Nadeln, die sich bei 230° zersetzen und mit Natronlauge unter Gelbfärbung eine starke Ammoniakentwickelung geben.

Nach dreitägigem Stehen im Vacuum gaben

0,1421 Substanz 43,8 cc N bei 10° und 727 mm.

Berechnet für $C_6H_7N_5O_3$	Gefunden
35,18 %	35,23 % N.

Verhalten des pyrazolintricarbonsauren Silbers beim Erhitzen.

(Pyrazolbildung.)

Erhitzt man das bei 100° getrocknete Silbersalz[1]) mit der zehnfachen Gewichtsmenge Sand (bei nur fünffacher Gewichtsmenge trat Verpuffung ein) gemischt

[1]) Durch Fällen des mit Salpetersäure neutralisirten Natriumsalzes mit berechneter Menge Silbernitrat erhalten.

im Kohlensäurestrom nach Königs und Koerner,[1]) so erhält man ein öliges Sublimat, das bald erstarrt. Aus 10,0 gr Ester wurden nach Ueberführen in's Silbersalz annähernd zwei Gramm Sublimat erhalten. Bei der Annahme, dass das zur Pyrazolbildung fehlende Wasserstoffatom nicht durch Zerfall eines andern Molecüls entstände, würden 10,0 gr Ester theoretisch nur 2,79 gr Pyrazol liefern.

Das Sublimat zweimal aus Ligroin umkrystallisirt zeigte den Schmelzpunkt 70°.

Im Vacuum getrocknet gaben:

I. 0,1219 Substanz mit Bleichromat verbrannt 0,0684 H_2O und 0,2357 CO_2.

II. 0,1031 Substanz mit Kupferoxyd verbrannt 36,7 cc N bei 3° und 711 mm.

Berechnet für $C_3H_4N_2$	Gefunden
C 52,94	52,73 %
H 5,88	6,23 %
N 41,17	41,04 %.

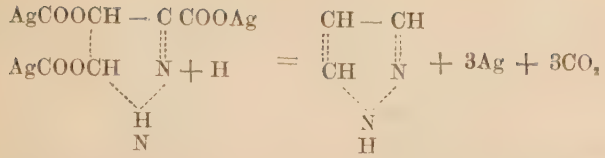
Die so erhaltenen Zahlen stimmen für das erwartete Pyrazol. Dasselbe crystallisirt in langen, farblosen Nadeln, von eigenthümlichem Pyridin-Geruch, die bei 70° schmelzen und den charakteristischen Niederschlag mit Quecksilberchloridlösung[2]), und mit Pikrinsäure in aetherischer Lösung schön ausgebildete gelbe Nadeln geben[2]) u.[3]), die durch Schlag und Stoss nicht explodirten, beim Erhitzen unter Feuererscheinung verpufften und bei 159—160° schmelzen.

Das pyrazolintricarbonsaure Silber spaltet beim Erhitzen Silber und die Carboxyle ab. Das zur Pyrazolbildung erforderliche Wasserstoffatom wird durch Zersetzen eines zweiten Molecüls erhalten.

[1]) Ber. Chem. Ges. 16. 2106.

[2]) Buchner, Ber. Chem. Ges. 22. 842.

[3]) Balbiano, Ber. Chem. Ges. 23. 1103.



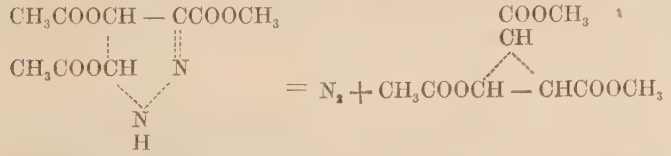
Nebenbei war bei der Reaction Ammoniak (wohl durch einen Kalkgehalt des Sandes hervorgerufen) und Blausäure nachzuweisen.

1, 2, 3 Trimethylentricarbonsäure-Methyl-Ester

$C_3H_3(CO_2CH_3)_3$.

Das früher beschriebene Additionsproduct von Diazoessigsäure- und Fumarsäure-Methylester, spaltet, wie E. Buchner[1]) nachgewiesen, beim Erwärmen glatt Stickstoff ab und Trimethylentricarbonsaureester bleibt zurück. Die angegebenen Eigenschaften dieses Esters konnten sämmtlich bestätigt werden und dürfte nur die Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen beizufügen sein. Bei grösseren Mengen wurde die Stickstoffabspaltung im Vacuum vorgenommen:

30,0 Ester bei 30 mm Druck im Wood'schen Metallbade zunächst etwa 15 Minuten auf 170—190°, dann 30 Minuten auf 190—230° und endlich bei gewöhnlichem Druck bis 260° etwa 15 Minuten erhitzt, hatten sämmtlichen Stickstoff abgespalten und gaben fractionirt (Hauptfraction 158—165° bei 16 mm Druck) 20,5 gr in Kältemischung erstarrendes Destillat und vom anhaftenden Oel befreit 18,0 gr trockne Crystalle.



Pyrazolintricarbonsäureester. Trimethylentricarbonsäureester.

[1]) Ber. Chem. Ges. 21. 2640.

Nach dem Umkrystallisiren aus Alcohol gaben

0,1877 Substanz 0,3452 CO_2 und 0,0984 H_2O.

Berechnet für $C_9H_{12}O_6$	Gefunden
C 50,00	50,16 %
H 5,56	5,82 %

Die Molecularbestimmung nach Raoult ergab:

In 100 gr Eisessig gelöst in gr	Erniedrigung	Moleculargewicht gefunden	Moleculargewicht berechnet
0,824	0,15°	214	216
2,531	0,45°	218	

1, 2, 3 Trimethylentricarbonsäure

$C_6H_6O_6$

Durch Verseifen vorgenannten Esters, Ansäuern und Ausäthern[1]) erhält man die symmetrische Trimethylentricarbonsäure. Die Eigenschaften dieser Säure wurden von E. Buchner[2]) angegeben, ebenso ihr Verhalten gegen Brom, das direkt aufgetropft nicht verändert und die Beständigkeit gegen Permanganat in alkalischer Lösung.

Eine weitere Untersuchung bestätigte, dass diese Säure keine doppelten Bindungen enthält und als Derivat des Trimethylens aufzufassen ist.

8 % Natriumamalgam in 100facher Menge in die kochende Lösung der Säure eingetragen, hydrirt nicht. Bei der Behandlung mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure, bleibt sie nach 5tägigem Stehen unverändert und selbst bei dreistündigem Erhitzen im Einschmelzrohr auf 100° erfolgt keine Anlagerung. Erhitzt man die Säure mit concentrirter Salzsäure auf

[1]) Um das zahlreiche Ausäthern zu umgehen, wurde versuchsweise das Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt, doch wurde die Ausbeute hierdurch nicht erhöht (15,0 Ester gaben 8,3 gr Säure) und war die erhaltene Säure weniger rein.

[2]) Ber. Chem. Ges. 21. 2643.

230—240°, so bleibt sie unverändert. Vier Stunden auf 260—290° erhitzt, ist sie grösstentheils zersetzt; es ist Kohlenstoff abgeschieden und starker Druck vorhanden, immerhin ist noch unveränderte Säure nachzuweisen. Brom wirkt ebenso in wässriger, Eisessig oder Chloroformlösung selbst bei fünfstündigem Erhitzen auf 130° auf die Säure nicht ein. Kocht man die Säure mit Schwefelsäure [1]) (1 + 1 Vol.) zwei Minuten, so erhält man nach dem Uebersättigen mit Baryumhydroxyd aus dem Barytsalz die unveränderte Säure zurück.

Die Trimethylentricarbonsäure ist mithin sehr beständig und ist die ausserordentlich leichte Aufnahme von Bromwasserstoff mit Spaltung des Trimethylenringes, wie sie sowohl Fittig [2]) als Perkin jr. [3]) für Trimethylen 1, 1 dicarbonsäure angegeben haben, durchaus keine gemeinsame Eigenschaft der Polycarbonsäuren des Trimethylens. Dagegen wurde, wie E. Buchner [4]) fand, die Trimethylen 1, 1 dicarbonsäure und die fumaroïde und maleïnoïde 1, 2 Trimethylendicarbonsäure durch Natriumamalgam nicht hydrirt.

Von Salzen der symmetrischen Trimethylentricarbonsäure wurden erhalten:

Das Ammonsalz durch Neutralisation der wässrigen Säurelösung mit Ammoniak als farblose, leicht lösliche Blättchen, die das Ammon beim Stehen zum Theil abdunsten lassen. Die wässrige Lösung giebt mit Chlorbaryum, Bleinitrat, Quecksilberchlorid und Silbernitrat weisse Niederschläge, mit Eisenchlorid eine

---

[1]) Fittig und Röder's Versuch bei der Vinaconsäure Annal. Chem. u. Ph. 227. 22.

[2]) Annal. Chem. u. Ph. 227. 18.

[3]) Journ. of the Chemical Society 47. 814.

[4]) Ber. Chem. Ges. 23. 704.

rostbraune, voluminöse Fällung und mit Kupferacetat ein schwer lösliches, blaues, crystallinisches Salz. Chlorcalcium giebt in der Kälte momentan keinen Niederschlag, nach etwa zwei Stunden beginnt die Crystallbildung und nach zwölfstündigem Stehen ist das Calciumsalz in schönen, anisotropen Crystallen, die schon beim Stehen im Vacuum unter Crystallwasserverlust zerfallen, fast völlig abgeschieden. Beim Kochen scheidet sich das Calciumsalz augenblicklich aus, doch sind die Crystalle weniger schön ausgebildet.

Näher untersucht wurden:

1) Das Baryumsalz: Uebersättigt man die Trimethylentricarbonsäure in wenig Wasser gelöst mit Ammoniak und fällt siedend heiss durch Baryumchloridlösung, so erhält man einen weissen, voluminösen Niederschlag, der bei 150° zur Gewichtsconstanz getrocknet 50,38 und 50,36% Ba, als $BaSO_4$ bestimmt ergab. Kocht man dagegen den so erhaltenen Niederschlag einige Minuten, so wird er crystallinisch. Das erhaltene Baryumsalz enthält noch ein Molecül Crystallwasser und stimmt dies Verhalten völlig mit den Angaben Schacherl's für das Barytsalz der sogenannten Pseudoaconitsäure[1]).

0,4882 gr Substanz gaben bei 150° getrocknet 0,4398 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $(C_6H_3O_6)_2\ Ba_3 + aqu.$	gefunden
Ba 53,34	52,95 %.

2) Das normale Silbersalz wurde durch Fällen der mit Ammoniak übersättigten Säurelösung durch Silbernitrat, als weisser, crystallinischer Niederschlag erhalten.

Bei 120° getrocknet gaben:

I. 0,4635 gr Substanz mit Bleichromat verbrannt 0,2490 CO_2 und 0,0375 H_2O.

[1]) Annal. Chem. u. Pharm. 229, 90.

II. 0,3645 Substanz hinterliessen beim Gluhen 0,2380 metallisches Silber.

Berechnet für $C_6H_3O_6Ag_3$		Gefunden	
		I.	II.
C	14,55	14,65 %	—
H	0,61	0,90 %	
O	19,39	—	—
Ag	65,45	—	65,29 %

Das Silbersalz zersetzt sich beim Erhitzen plötzlich unter starker Rauchentwicklung. Es bleibt Silber mit etwas Kohle gemischt zurück. Das von Perkin jr.[1]) dargestellte Silbersalz der aus 1, 1, 2, 3 Trimethylentetracarbonsäure durch Erhitzen erhaltenen Tricarbonsäure verpufft nicht.

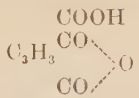
3. Trimethylentricarbonsaures Kupfer.

Die Säure wurde in wenig Wasser gelöst und mit Ammoniak übersättigt mit Kupferacetatlösung versetzt. Der anfangs entstehende Niederschlag löst sich in überschüssigem Ammoniak, bei weiterem Zusatz erhält man einen voluminösen, hellblauen Niederschlag. Das Kupfersalz ist in Wasser ziemlich schwer löslich, leichter in Ammoniak mit lasurblauer Farbe.

Bei 110° zur Gewichtsconstanz getrocknet gaben 0,2000 Substanz 0,0890 CuO

Berechnet für $C_{11}H_6O_{12}Cu_3$	Gefunden
35,67 %	35,51 % Cu.

Trimethylen 1, 2, 3 tricarbonsäure-Anhydrid.



Das Anhydrid der Trimethylentricarbonsäure erhielt E. Buchner[2]) durch Destillation der Säure im

[1]) Ber. Chem. Ges. 17. 1654.
[2]) Ber. Chem. Ges. 21. 2646.

luftverdünnten Raume. Dasselbe Product erhält man durch zweistündiges Kochen der Säure mit Acetylchlorid. Das auf letztere Weise erhaltene Anhydrid wurde analysirt.

0,2685 gr Substanz, bei 120° getrocknet, gaben 0,4541 CO_2 und 0,0718 H_2D

Berechnet für $C_6H_4O_5$	Gefunden
C 46,15	46,15 %
H 2,60	2,97 %

Wenn das Anhydrid Salze gäbe, so würde das Silbersalz $C_3H_3\begin{matrix}COOAg\\CO\\CO\end{matrix}\!\!>\!O$ voraussichtlich Carboxyl und Silber abspalten und in das Anhydrid der Trimethylendicarbonsäure übergehen. Bei Untersuchung des Silbersalzes stellte sich jedoch heraus, dass schon beim Auflösen in der Kälte in Wasser und Neutralisation mit Ammoniak, das Anhydrid in die dreibasische Säure $C_3H_3(COOH)_3$ übergeht. Silbernitrat fällt normales Silbersalz $C_6H_3O_6Ag_3$.

Trimethylentricarbonsäuredimethylestermonamid.

$$\begin{matrix} & & CHCOOCH_3 \\ & \diagup & \diagdown \\ CH_3CO_2CH & - & CHCONH_2 \end{matrix}$$

Löst man Trimethylentricarbonsäuremethylester in der Kälte in alkoholischem Ammoniak, so scheiden sich nach kurzem Stehen Crystalle, die das unreine Monamid darstellen, ab. Aus Alkohol umkrystallisirt wurden kleine, zarte, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 158° erhalten.

0,1685 Substanz im Vacuum getrocknet gaben 11 cc N bei 720 mm und 20°

Berechnet für $C_8O_5H_{11}N$	Gefunden
6,96	7,04 % N.

Vergleich bekannter Säuren der Formel $C_6H_6O_6$.

Isomer mit der früher beschriebenen Trimethylentricarbonsäure sind von bekannten Säuren: die Aconitsäure, die Conrad und Guthzeit'sche 1, 1, 2 Trimethylentricarbonsäure, die Schacherl'sche Pseudoaconitsäure und die Perkin'sche Trimethylentricarbonsäure.

1) Die **Aconitsäure** entfärbt als ungesättigte Säure

Permanganat in alkalischer Lösung momentan, ebenso ihr Ester und unterscheidet sich dadurch von den nachfolgenden Säuren und der vorbeschriebenen Trimethylen 1, 2, 3 tricarbonsäure.

2) **Conrad und Guthzeit's 1, 1, 2 Trimethylentricarbonsäure**[1]) $CH_2 \begin{matrix} -C(CO_2H)_2 \\ | \\ -CHCO_2H \end{matrix}$ schmilzt unter Abspaltung von Kohlendioxyd bei 184°[1]), wie dies bei Bindung von zwei Carboxylen an demselben Kohlenstoffatom leicht erklärlich ist. Zum Vergleich wurde der Methylester dargestellt. Derselbe ist ein wasserhelles, dickes, öliges Liquidum, das nach einjährigem Stehen nicht erstarrte und bei 150—162° und 13 mm Druck überging. (Die Hauptmenge bei 160°.)

0,2502 gr Substanz gaben mit Bleichromat verbrannt 0,4538 CO_2 und 0.1255 H_2O.

Berechnet für $C_9H_{12}O_6$	Gefunden
C 50,00 %	49,46 %
H 5,56 %	5,57 %.

3) **Pseudoaconitsäure von Schacherl**[2]).

Schon früher[3]) wurde erwähnt, dass die symmetrische Trimethylentricarbonsäure vom Schmelzpunkt 220°

[1]) Annal. Chem. u. Pharm. 222. 255.
[2]) Annal. Chem. u. Ph. 229. 89.
[3]) E. Buchner. Ber. 21. 2642.

(durch Stickstoff-Abspaltung aus dem Pyrazolintricarbonsäure-Ester und Verseifen erhalten) grosse Aehnlichkeit mit der sogenannten Pseudoaconitsäure, welche Schacherl[1]) ausBrommaleinester und Natriumaethylmalonat dargestellt hat, besitzt. Es wurde desshalb die Reaction nach Schacherl durchgeführt, aber die Methylester bei der Synthese verwandt, in der Hoffnung crystallisirende Ester zu erhalten.

Berechnete Mengen Malonsäureester, Natriummethylat und Methylalkohol im Ueberschuss wurden in einen Kolben mit Rückflusskühler gegeben und allmählig der Brommaleïnester zufliessen gelassen. Die Reaction tritt sofort unter Abscheidung von Bromnatrium ein und wurde nach dem Eintragen noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade zur Vervollständigung der Reaction gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser versetzt und mit Aether extrahirt. Nach Abdunsten des Aethers wurde im Vacuum destillirt. Die Hauptfraction geht bei 205—215° und 50 mm Druck über. 27,4 Brommaleïnester, 16,5 Malonsäureester und 2,8 Natrium gaben 8,6 reine Crystalle. Der Ester wurde aus kochendem Aether umkrystallisirt. Man erhält derbe Crystalle vom Schmelzpunkt 85°.

0,2841 Substanz nach dem Trocknen im Vacuum mit Bleichromat verbrannt gaben 0,5015 CO_2 und 0,1343 H_2O.

Berechnet auf $C_{11}H_{14}O_8$	Gefunden
C 48,18	48,14 %
H 5,11	5,25 %

Die Moleculargrösse nach der Raoult'schen Methode bestimmt ergab:

In 100,0 gr Eisessig gelöst	Erniedrigung	Moleculargrösse gefunden	Moleculargrösse berechnet
1,150	0,16	280	274
2,284	0,33	269	

[1]) Annal. Chem. u. Ph. 229. 89.

Die Säure durch Verseifen mit Natronlauge erhalten, zeigt alle Eigenschaften der sog. Propargylentetracarbonsäure [1]), nur wird sie von Permanganat in alkalischer Lösung nicht angegriffen, wie man es nach Zugrundelegung einer ungesättigten Constitutionsformel erwarten müsste. Die bei 100° vom Crystallwasser befreite Säure schmilzt, rasch erhitzt, bei 198° unter Zersetzung. Schacherl giebt 191—192° als Zersetzungspunkt an; je nach der Schnelligkeit des Anwärmens können dafür sehr verschiedene Zahlen erhalten werden. Zur Identificierung mit der Säure Schacherl's wurde eine Krystallwasserbestimmung ausgeführt, die ganz übereinstimmende Resultate gab:

0,9320 gr Substanz verloren bei 110°	0,1337 gr H_2O
Berechnet für $C_7H_6O_8 + 2H_2O$	Gefunden
H_2O 14,17	14,35 %

Die Moleculargrösse geht aus der vorbeschriebenen Bestimmung des zugehörigen Esters hervor.

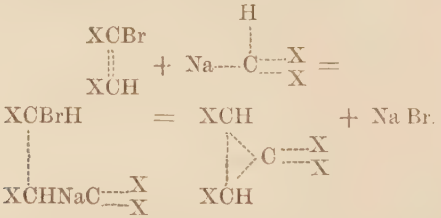
Erhitzt man die Propargylentetracarbonsäure bis 200°, so spaltet sie Kohlendioxyd ab und es entsteht Pseudoaconitsäure. Dieselbe schmilzt bei 220° und crystallisirt aus Wasser in den charakteristischen, zu Kugeln vereinigten Nädelchen, aus Aether in harten Krusten und ist identisch mit symmetrischer Trimethylentricarbonsäure. Diese Säure kann also synthetisch sowohl mittelst Diazoessigester und Fumarester als auch Malonsäurester und Brommaleïnsäureester erhalten werden. Bei den später näher beschriebenen Versuchen, aus Bibrombernsteinsäureester und Natriummalonester die Perkin'sche Säure darzustellen, wurde der Schacherl'sche Tetracarbonsäure-Ester ebenfalls in guter Ausbeute erhalten.

Das von Schacherl analysirte Baryumsalz der sog. Pseudoaconitsäure zeigt auch dieselben Eigen-

[1]) Annal. Chem. u. Ph. 229. 89.

schaften, wie das der symmetrischen Trimethylentricarbonsäure, welches früher beschrieben ist.

Schacherl's Propargylentetracarbonsäure ist mithin nichts anderes als 1, 1, 2, 3 Trimethylentetracarbonsäure und die Pseudoaconitsäure fumaroïde, symmetrische Trimethylentricarbonsäure. Die Propargylentetracarbonsäure ist nicht identisch mit der später aufgeführten Perkin'schen Säure derselben Zusammensetzung und dürfte das Isomere, die Cis 1, 2 trans 1, 3 Säure sein. Die Reaction dürfte wohl den von Michael[1]) bei der Einwirkung von Zimmtäthylester auf Natriummalonsäureester dargelegten Verlauf nehmen. Es könnte zunächst statt des directen Austausches zwischen Brom und Natrium eine Addition stattfinden und sich erst dann Brommatrium aus dem entstandenen Additionsproducte abscheiden, wie es Michael[1]) bei $\alpha\beta$ Dibrompropionsäureester und Natriummalonsäureester als möglich annimmt:



4. Trimethylentricarbonsäure Perkin's.

Perkin jr. stellte, wie später ausführlich beschrieben, eine 1, 2, 3 Trimethylentricarbonsäure dar, die sich durch ihren niederen Schmelzpunkt von der früher beschriebenen 1, 2, 3 Trimethylentricarbonsäure unterscheidet und die das Isomere darstellen dürfte.

Nach van't Hoff's Hypothese sind zwei verschiedene symmetrische Trimethylentricarbonsäuren denkbar,

[1]) Journ. f pr. Ch. 35. 349.

je nachdem sich die Carboxyle auf einer Seite der Ringebene oder auf beiden Seiten derselben vertheilt befinden. Bei den Trimethylendicarbonsäuren ist es E. Buchner[1]) gelungen, eine zweite geometrisch isomere 1, 2 Dicarbonsäure nachzuweisen.

In der Hoffnung, die zweite symmetrische Tricarbonsäure zu erhalten, wurde Maleïnsäuremethylester auf Diazoessigsäuremethylester einwirken lassen. Die Addition erfolgt glatt schon bei 60°. Das Product ist fast farblos und sehr dickflüssig, krystallisirte aber selbst nach vierwöchentlichem Stehen erst, nachdem eine Spur Pyrazolintricarbonsäureester (aus Fumarsäure- und Diazoessigsäure-Methylester erhalten) ausgesät war. Nach Stickstoffabspaltung und Destillation wurde ein crystallisirender Ester und aus diesem die Säure gewonnen, die sich als vollkommen identisch mit den aus Fumarester und Diazoessigester entstehenden Trimethylenderivaten erwiesen. Es wurde nach Stickstoffabspaltung und Fractioniren 50 % der Theorie erhalten.

Von vornherein ist bei dieser Reaction die Bildung sowohl der einen, wie der anderen symmetrischen Trimethylentricarbonsäure denkbar; es kommt lediglich auf die Art der Anlagerung des Diazoessigesters an das Maleïnestermolecül an und könnten beide Verbindungen auch nebeneinander entstehen.

Schacherl konnte ebensowenig isomere Verbindungen isoliren. Er erhielt stets dieselben Trimethylentetra und Tricarbonsäuren,[2]) als er Natriummalonsäureester auf Brommaleïnester (aus Brommaleïnsäure durch Esterificiren mit Salzsäuregas erhalten), als auf das Product von brommaleïnsaurem Silber und Jodaethyl einwirken liess.

[1]) Ber. Chem. Ges. 23. 702.

[2]) Annal. Chem. u. Ph. 229. 99.

Die gesuchte zweite symmetrische Trimethylentricarbonsäure scheint dagegen Perkin jr. dargestellt zu haben. Die Versuche, dieselbe zu erhalten, werden nachfolgend aufgeführt werden.

Perkin jr.[1]) erhielt nämlich durch Einwirkung von Natriummalonester auf Bibrombernsteinsäureester eine 1, 1, 2, 3 Trimethylentetracarbonsäure, die schon bei 100° Kohlensäure abspaltet und in die 1, 2, 3 Trimethylentricarbonsäure übergeht. Dieselbe ist verschieden von der früher erwähnten fumaroïden 1, 2, 3 Tricarbonsäure, die nach näher beschriebenen Synthesen gewonnen wird und kann nur die sonst noch nicht bekannte Γ cis Form der symmetrischen Tricarbonsäure sein. Für diese Annahme sprechen die von Perkin angeführten Eigenschaften: Die grosse Löslichkeit in Wasser, der niedere Schmelzpunkt und die Anhydridbildung schon beim Destilliren.

Nach den Angaben Perkin's wurde Bibrombernsteinsäuremethylester[2]) in alkoholischer Lösung allmählig zu Malonsäuredimethylester und Natriummethylat gegeben. Es tritt eine starke Reaction ein. Bei verschiedenen Versuchen wurde nur der schon früher beschriebene bei 85° schmelzende isomere Trimethylentetracarbonsäureester und ein später zu beschreibender bei 138° schmelzender Ester[3]) erhalten.

Um die Reaction zu mässigen, wurde der fein zerriebene Bibrombernsteinsäureester allmählig in die abgekühlte Mischung von Malonsäureester und Natriummethylat gegeben. Die Temperatur stieg nicht über 30° und trat auch nach halbstündigem Stehen beim Erwärmen im Wasserbade keine weitere Reaction ein.

[1]) Journ. of the Chemie. Society 47. 822.

[2]) Auch hier wurden die Methylester in der Hoffnung, crystallisirende Producte zu erhalten, zur Synthese verwandt.

[3]) Aethantetracarbonsäuremethylester.

Nach dreistündigem Kochen war die Reaction neutral. Versetzt man das bräunlich gefärbte Reactionsproduct mit Wasser, so scheidet sich eine beträchtliche Anzahl Crystalle aus, die leicht in Aether löslich sind. Nach theilweisem Abdestilliren des Aetherauszuges schieden sich zunächst kleine Crystalle vom Schmelzpunkt 138° aus. Bei weiterem Einengen crystallisirt der bei 85° schmelzende Ester, der auch bei der Schacherl'schen Synthese erhalten wurde (sog. Propargylentetracarbonsäureester), aus. Der bräunliche, ölige Rückstand, der nach Verdunsten der Aetherlösung zurückblieb, wurde fractionirt. Die Hauptfraction ging bei 180—200° und 18 mm Druck über. Nach zehnwöchentlichem Stehen theils in Kältemischung hatten sich in den Fractionen noch Crystalle des bei 85° schmelzenden Esters abgeschieden, die einem dicken, schwach gelben, öligen Liquidum eingebettet waren. Der flüssige Ester wurde durch Anreiben mit etwas Aether von den Crystallen getrennt und verseift. Nach Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure und Ausziehen mit Aether, blieb beim Abdestilliren des letzteren ein öliger Rückstand zurück. (Die Temperatur des Wasserbades stieg nicht über 70°.) Derselbe spaltet schon im Wasserbade erhitzt lebhaft Kohlensäure ab und dürfte deshalb die von Perkin beschriebene Trimethylentetracarbonsäure sein. Ein Theil der so erhaltenen Säure wurde im Kohlensäurestrom auf 190—200° erhitzt. Es blieb ein schwach braun gefärbtes öliges Liquidum zurück, das ebenso wie das Product vor der Kohlensäureabspaltung nach mehrmonatlichem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure nicht erstarrte. Es wurde deshalb im Vacuum destillirt. Es ging bei über 235° und 30 mm Druck über. Das farblose Destillat erstarrte nach mehrwöchentlichem Stehen im Vacuum und ebenso auf Zusatz von Aether nicht vollständig. Auch durch

Umcrystallisiren aus Aether konnten keine analysenreine Crystalle erhalten werden.

Wahrscheinlich liegt ein Gemenge der fumaroïden und maleïnoïden Säure vor und scheint die directe Trennung nicht ausführbar. Die Anwesenheit der Perkin'schen Tetracarbonsäure dürfte durch die Kohlensäure-Entwickelung bei 100° erwiesen sein.

Bei verschiedenen Versuchen wurden annähernd gleiche Ausbeuten erhalten:

38,0 Bibrombernsteinsäuremethylester und
33,0 Malonsäuredimethylester gaben z. B.
6,5 unveränderten Malonsäureester, 12,0 bei 85° schmelzenden, 2,5 bei 138° schmelzenden und 5,4 nicht crystallisirenden Ester.

Der bei 85° schmelzende Ester ist schon früher als Propargylentetracarbonsäureester bezw. als Γcis 1,2 trans 1,3 Trimethylentetracarbonsäureester beschrieben worden. Die bei 138° schmelzenden Crystalle sind in Aether bedeutend schwerer löslich und lassen sich durch fractionirte Crystallisation leicht trennen. Die bei nachstehender Verbrennung und Moleculargrössenbestimmung erhaltenen Zahlen stimmen für den symmetrischen **Aethantetracarbonsäuremethylester.**

$CH(COOCH_3)_2$.
|
$CH(COOCH_3)_2$

0,2714 gaben 0,4563 CO_2 und 0,1396 H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_8$	Gefunden
C 45,80	45,89 %
H 5,34	5,72 %.

0,688 gr Ester in 100 gr Eisessig gelöst erniedrigten den Schmelzpunkt um 0,10°.

Moleculargewicht	
Berechnet	Gefunden
262	268

Weitere Bestimmungen konnten wegen der Schwerlöslichkeit des Esters in Eisessig nicht ausgeführt werden.

Ein Gramm vorliegenden Esters wurde mit 4,5 cc Natronlauge (spec. G. 1,2) und 4,5 cc Wasser anderthalb Stunden im Sandbade gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit Schwefelsäure (1 + 1 Gewichtsth.) neutralisirt und bis zur Crystallbildung auf dem Wasserbade eingedampft. Nach dem Erkalten wurde Schwefelsäure im Ueberschuss hinzugesetzt und ausgeäthert. Nach dem Trocknen des Auszuges über $CaCl_2$, wurde der Aether zum grössten Theil verdunstet. Es scheiden sich kleine, nadelförmige Crystalle aus, die bei 167 bis 169° unter Gasentwickelung schmelzen.

Nach dreitägigem Stehen im Vacuum gaben:

0,2282 Substanz 0,2922 CO_2 und 0,066 H_2O.

Berechnet für $C_6O_8H_6$	Gefunden
C 34,95	34,93 %
H 2,91	3,21 %

Durch Erhitzen im Oelbade auf 180° liess sich die Säure unter Kohlensäure-Entwickelung in Bernsteinsäure überführen, und dürfte demnach die noch nicht freierhaltene **Aethantetracarbonsäure** vorliegen.

Es scheint, dass sich der vorliegende Ester durch Zusammentreten von zwei Malonsäureestermolecülen gebildet hat. H. Dessauer[1]) erhielt bei der Einwirkung von Dibromzimmtester auf Malonester und Natrium ebenfalls in geringer Menge einen bei 138° schmelzenden, Ester der mit vorbeschriebenem identisch sein dürfte.

Den letzterwähnter Säure entsprechenden Aethylester haben Conrad und Bischoff[2]) als Acetylen-

[1]) Privatmittheilung.

[2]) Annal. Chem. u. Ph. 214, 70.

tetracarbonsäure-Aethylester beschrieben. Beim Verseifen mit Kalilauge im Wasserbade erhielten dieselben jedoch unter Kohlensäureentwickelung aethenyltricarbonsaures Salz. Guthzeit[1]) erhielt nach 24stündigem Stehen der alkoholischen Lösung mit alkoholischer Kalilauge in Eiswasser (annehmend, dass zur Darstellung der Tetracarbonsäure oder ihrer Salze eine Temparaturerhöhung vermieden werden müsse) Acetylentetracarbonsäurediaethylester.

Es dürfte jedoch von der Concentration der Lauge beim Verseifen die Gewinnung der freien Säure abhängig sein.

Pyrazolintricarbonessigsäure-Methylester.

(Additionsproduct von Aconitsäureester und Diazoessigester.)

Die Darstellung der Aconitsäure erfolgte nach Hentschel[2]) durch Kochen von Citronensäure mit verdünnter Schwefelsäure. Nach dem Erkalten wurde die Mutterlauge abgesaugt und die Crystalle dann mit rauchender Salzsäure gewaschen. Es wurden 36% der angewendeten Citronensäure an Aconitsäure gewonnen.

Aus der abgesaugten Schwefelsäure-Mutterlauge schieden sich nach dreitägigem Stehen noch 12% Crystalle vom Schmelzpunkt 178—180° aus, die ein Gemisch von Aconit- und Citronensäure waren. Es wurden nämlich beim Esterificiren neben dem flüssigen Aconitester kleine farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 79° erhalten. Dieselben zeigten alle Eigenschaften des Citronensäure-Methylesters und erwiesen sich bei der Elementaranalyse von der richtigen Zusammensetzung. Die durch Verseifen erhaltene zugehörige Säure gab die charakterischen Salze, war gegen Permanganat be-

[1]) Annal. Chem. u. Ph. 214. 77.
[2]) Journ. f. pr. Chem. 35. 205.

ständig, zeigte aber trotz mehrmaligem Umcrystallisiren aus kaltem Wasser stets den Schmelzpunkt 153°. Diese Eigenschaft wurde anfänglich Veranlassung zu irrigen Vermuthungen, da in den gebräuchlichsten Lehrbüchern, selbst im Beilstein nicht, die gewiss sehr auffallende Eigenschaft der einmal wasserfreien Citronensäure, auch aus kaltem Wasser immer wieder wasserfrei zu crystallisiren, erwähnt ist. Diese Eigenschaft wurde, wie ich erst später fand, schon von Hager[1]) angegeben. Derselbe führt ferner an, dass aus siedender Lösung die Citronensäure wasserfrei crystallisirt und wasserhaltige Säure auf 130° erhitzt, wasserfreie Säure giebt. Veranlasst durch das eigenthümliche Verhalten der Säure wurden noch einige weitere Versuche mit der wasserhaltigen und der wasserfreien Säure angestellt.

Die gewöhnliche Citronensäure ($C_6H_8O_7 + H_2O$) verliert ihr Crystallwasser erst nach langem Stehen im Vacuum. Erhitzt man, um wasserfreie Säure zu erhalten, die wasserhaltige allmählig auf 130°, so erhält man eine gelbbraune, dicke Flüssigkeit, die nach mehrtägigem Stehen nur einige Nadeln abgeschieden hat. Am bequemsten stellt man die wasserfreie Säure durch Eintragen gewöhnlicher Säure in die halbe Gewichtsmenge siedenden Wassers und Kochen der Lösung, bis die Temperatur auf 130° gestiegen ist, dar. Beim Erkalten scheidet sich die wasserfreie Säure in farblosen Crystallen vom Schmelzpunkt 153° aus.

Löst man die wasserfreie Säure in der Kälte in Wasser und lässt im Vacuum verdunsten, so scheiden sich wieder wasserfreie Crystalle aus. Trägt man in die Lösung einen wasserhaltigen Crystall ein, so erhält

---

[1]) Kommentar zum Arzneibuch für das Deutsche Reich. III. Ausgabe 1890. 72.

man wasserhaltige Säure. Nach Aussäen wasserfreier Crystalle in wasserhaltiger Säurelösung crystallisirt dagegen wasserhaltige Säure aus. Wasserhaltige und wasserfreie Säure geben denselben bei 79° schmelzenden Methylester. Derselbe giebt nach dem Verseifen und Ueberführen in's Bleisalz (durch Neutralisation und Fällen mit Bleiacetat) durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff, selbst beim Verdunsten der wässerigen Lösung im Vacuum wasserfreie Säure. Ebenso nach Ueberführen in's Kalksalz und Zersetzen durch verdünnte Schwefelsäure. Wird dagegen wasserhaltige Citronensäure in's Bleisalz übergeführt und dieses durch Schwefelwasserstoff zerlegt, so erhält man die crystallwasserhaltige Säure, von der man ausging.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass der Unterschied zwischen crystallwasserhaltiger und wasserfreier Citronensäure auch noch in wässriger Lösung fortbesteht und dass es den beiden Modificationen entsprechend verschiedene Bleisalze giebt.

Es sei endlich noch erwähnt, dass die wasserhaltige Citronensäure nicht bei 100° schmilzt, wie es in den gebräuchlichsten Lehrbüchern (Richter, Beilstein etc.) angegeben ist, sondern zwischen 70—75° zusammenschrumpft, sich bei weiterer Temperatursteigerung zunächst wenig verändert und erst zwischen 135 und und 152° je nach der Schnelligkeit des Erhitzens schmilzt.

Darstellung des Aconitesters.

Hundert Gramm Aconitsäure mit Methylalkohol und Salzsäuregas esterificirt, gaben nur 70 gr reinen Ester. Die Eigenschaften sind von Hunaeus[1]) beschrieben worden. Der Siedepunkt wurde bei 172° und 36 mm Druck gefunden. Hunaeus[1]) giebt ihn bei

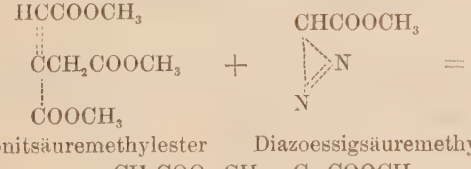
[1]) Ber. Chem. Ges. 9. 1750.

270 –271° bei gewöhnlichem Druck und Anschütz und Klingemann bei 161° und 14mm an.

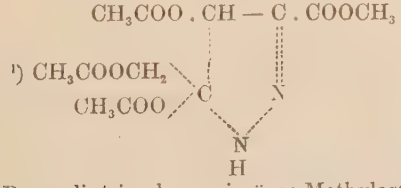
Addition von Aconitsäuremethylester mit Diazoessigsäuremethylester.

Moleculare Estermengen wurden unter Rückflusskühler allmählig im Wasserbade erwärmt und später auf dem siedenden Wasserbad noch drei Stunden erhitzt. Es tritt geringe Gasentwickelung ein und ist bei Beginn die Reaction, wenn die Temperatur zu rasch gesteigert wurde, eine ziemlich heftige. Man erhält ein gelbgefärbtes, dickes Liquidum, das auf Zusatz von Salzsäure in alkoholischer Lösung kaum noch eine Gasentwickelung zeigt und das schwer zum Crystallisiren zu bringen ist. Versetzt man aber mit einem halben Volum Alkohol oder Aether, so erstarrt die Masse momentan zu einem Crystallbrei von schwach gelber Farbe.

Am besten hält man bei der Addition die Temperatur des Wasserbades im Anfang auf ca. 60°, nach einstündigem Erwärmen beginnt die Mischung dicker zu werden und giebt dann nach noch dreistündigem Kochen auf dem siedenden Wasserbade ein beim Erkalten crystallisirendes Additionsproduct.



Aconitsäuremethylester Diazoessigsäuremethylester



Pyrazolintricarbonessigsäure-Methylester.

[1]) Die Stellung der Essigsäuregruppe ist noch unbekannt

40,0 Aconitester und 19,2 Diazoessigester gaben 59,0 Rohproduct und aus Methylalkohol umcrystallisirt 45,0 reine Crystalle. Ein schwach braun gefärbtes Oel bleibt zurück.

Der Ester ist in Aether, Benzol, Aethyl und Methylalkohol, Wasser und Eisessig leicht, in Ligroin schwer löslich. Er bildet farblose, nicht gut ausgebildete Crystalle vom Schmelzpunkt 105°, die Permanganat in alkalischer Lösung sofort entfärbten. In Wasser gelöst erhält man auf Zusatz von Silbernitrat keinen Niederschlag. Erst nach Hinzufügen einiger Tropfen Ammoniak entsteht der weisse, voluminöse Niederschlag des Silbersalzes des Esters, indem der Imidowasserstoff durch Silber ersetzt wird. Es wurde aus Methylalkohol umcrystallisirt.

I. 0,292 Substanz gaben mit Bleichromat verbrannt 0,489 CO_2 und 0,135 H_2O.
II. 0,3035 Substanz gaben 25,7 cc N bei 18° und 716 mm.
III. 0,2205 „ „ 17,8 cc N bei 14° und 727 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{16}O_8N_2$		I	II	III	
C	45,57	45,68	—	—	%
H	5,07	5,14	—	—	
N	8,86	—	9,14	9,05	

Die Moleculargrössenbestimmung nach Raoult ergab:

In 100 gr Eisessig gelöst	Erniedrigung	Moleculargewicht	
		Gefunden	Berechnet
1,070	0,13	321	
2,399	0,31	302	316
4,477	0,60	291	

Die Zusammensetzung und Moleculargrösse des Körpers bestätigen demnach, dass er durch Vereinigung eines Molecüls Diazoessigester mit einem Molecül Aconitsäureester entstanden ist.

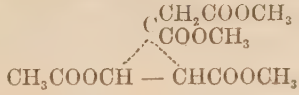
Pyrazolintricarbonessigsäure.

Das durch Verseifen des Esters mit methylalkoholischem Kali erhaltene Kaliumsalz wurde unter starkem Abkühlen allmählig mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und mit Aether extrahirt. Durch freiwilliges Verdunsten des Lösungsmittels wurden geringe Mengen der Säure erhalten. Dieselbe löst sich äusserst leicht in Wasser, schwerer in Aether und Chloroform und lässt sich durch Fällen der aetherischen Lösung durch Ligroin (Fraction 100—120°) reinigen. Sie stellt dann ein weisses Pulver dar, das bei 118° zusammensintert und sich bei 155—160° unter starker Gasentwicklung zersetzt.

Die Versuche, grössere Mengen der Säure, wie früher bei der Pyrazolintricarbonsäure angegeben, durch Zersetzen des Bleisalzes zu erhalten, waren ohne Erfolg, da sich die Säure beim Eindunsten ihrer wässrigen Lösung im Vacuum unter Gasentwicklung zersetzte.

Das Kalium- und Natriumsalz ist fast weiss und ebenso wie die Säure äusserst hygroskopisch. Das Silber und Bleisalz entsteht als weisser Niederschlag beim Fällen der mit Salpetersäure angesäuerten Natrium- oder Kaliumsalz-Lösung mit Silbernitrat oder Bleiacetat.

Trimethylen 1, 2, 3 tricarbon- 1essigsäuremethylester.



Erhitzt man den Pyrazolintricarbonessigsäuremethylester im Vacuum (im Wood'schen Metallbade), so findet bei 160—190° und 40 mm Druck lebhafte Stickstoffentwickelung statt. Nach Abspaltung desselben wird fractionirt. Die Hauptfraction geht bei 210—215° und 40mm Druck über.

Aus 20,0 gr Ester wurden so 14,7 gr Destillat erhalten. Dasselbe erstarrt in Kältemischung nach einigen Tagen zu weissen Crystallen und ist in Aethyl- und Methyl-Alkohol, Aether, Benzol und Wasser leicht, in Ligroin schwer löslich. Es wurde aus kochendem Ligroin (Fraction 85—100°) umcrystallisirt und schieden sich beim Erkalten schön ausgebildete Nadeln ab. Ebenso fällt Ligroin aus Aetherlösung schöne Crystalle. Der Schmelzpunkt ist 67°.

0,4550 Substanz gaben mit Bleichromat verbrannt 0,8352 CO_2 und 0,2285 H_2O

Berechnet für $C_{12}H_{16}O_8$	Gefunden
C 50,00	50,06
H 5,56	5,58

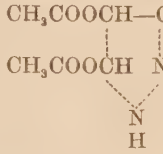
Die so erhaltenen Zahlen stimmen für den erwarteten Trimethylentricarbonessigsäure-Methylester.

Trimethylentricarbonessigsäure.

Durch Verseifen des Trimethylentricarbonessigsäure-Methylesters mit Natronlauge oder methylalkoholischem Kali, wurde nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausziehen mit Aether, nach Abdestilliren des letzteren, ein braun gefärbter, dickflüssiger Rückstand erhalten. Deshalb wurde das Natriumsalz mit Salpetersäure neutralisirt, mit Bleiacetat gefällt und das so erhaltene Bleisalz nach dem Aufschlemmen in Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Das farblose Filtrat zersetzte sich beim Einengen im Vacuum unter Gasentwickelung und Bräunung.

Additionsproduct von Diazoacetamid mit Fumarsäureester.

Pyrazolin 3,4,5 tricarbonsäuremonamiddimethylester.



Das Diazoacetamid[1]) wurde nach den Angaben von Curtius dargestellt. In analoger Weise wie Diazoacetessigester sich mit Estern ungesättigter Säuren verbindet, addirt sich auch Diazoacetamid.

Fumarester und Diazoacetamid wurden im Wasserbade auf 70° erwärmt. Nach kurzer Zeit wird die Masse breiig und erstarrt nach einigem Stehen.

Das Reactionsproduct ist äusserst leicht in absolutem Alcohol löslich und wird hieraus in wohlausgebildeten, fast farblosen Crystallen vom Schmelzpunkt vorläufig 108° erhalten.

Im Vacuum getrocknet gaben:

0,1435 Substanz 24,7 cc N bei 19° und 715 mm.

Berechnet für $C_8N_3H_{11}O_5$:	Gefunden:
N 18,34	18,53 %.

Die Versuche, durch Addition von Fumaramid und Diazoacetamid zum Pyrazolin 3,4,5 tricarbonsäureamid und vom Fumaramid und Diazoessigester zum

---

[1]) Journ. f. pr. Ch. 38. 411.

Pyrazolin 3,4,5 tricarbonsäuremonomethylesterdiamid zu gelangen, gaben Reactionsproducte, bei denen die Addition nur zum Theil erfolgt war und die von unveränderten Fumaramid nicht zu reinigen waren. Es dürften auch diese Reactionen normal verlaufen und scheint der Misserfolg nur an der Schwerlöslichkeit des Fumaramids zu liegen.